

주위온도 변화에 따른 입상활성탄의 자연발화에 관한 연구 A Study on Autoignition of Granulated Activated Carbon with Change of Ambient Temperature

ABSTRACT

S spontaneous ignition characteristics for granulated activated carbon were observed by performing experiments at constant ambient temperature and varying the ambient temperature sinusoidally. In case of varying the ambient temperature sinusoidally, the amplitudes of temperature were 5°C, 10°C and 15°C respectively, and the period in each amplitude was varied at an interval of 30 minutes from zero to 3 hours.

As the results of experiments at a constant ambient temperature, the critical spontaneous ignition temperature of the sample decreased as the sample vessel size increased. Apparent activation energy of the sample calculated from the Frank-Kamenetskii's thermal ignition theory was 38.82 [Kcal/mol]

In case of varying the ambient temperature sinusoidally, the critical spontaneous ignition temperature was lower than that at the constant ambient temperature, and the minimum critical spontaneous ignition temperature decreased with the amplitude of heating sinusoidal curve. At the same amplitude, the critical spontaneous ignition temperature decreased until it reached the minimum point and then increased as the period increased.

1. 서 론

자연발화(Spontaneous ignition)는 외부에서 아무

런 착화원이 없는 상태에서 물질이 공기중의 상온에서 자연적으로 발열하고, 그 열이 장기간 축적되어 마침내 빌화점에 도달되어 연소를 일으키는 현상이

* 종신회원 : 부산공업대학 산업안전공학과

* * 정회원 : 부산공업대학 산업안전공학과

다.⁽¹⁾ 또한 외부에서 화염·전기불꽃 등의 착화원을 주지않고 물질을 공기중에서 가열을 행한 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다.

이와같이 자연발화가 일어나기 위해서는

- ① 물질의 화학반응에 의해 열이 발생한다.
- ② 발생한 열이 물질의 내부에 축적된다.
- ③ 열의 축적에 의해 물질의 온도가 발화온도를 상회한다.

고 하는 과정을 거쳐야 한다.

①과 ③의 조건은 물질 고유의 성질과 양에도 관계가 되는 조건이라고 할 수 있으나, 여기에서 주목 되는 것은 ②의 조건이다.⁽²⁾ 이들은 반응열의 대소라고 하는 물질 고유의 성질 보다도 물질이 놓여있는 환경 조건의 지배를 받는 경우가 많다. 즉, 방열되거나 쉬운 상태에 있으면 열의 발생량이 많아도 열이 축적되기 어렵고, 반면에 방열되기 어려운 상태에 있으면 발열량이 적어도 충분히 열이 축적될 수 있기 때문이다. 따라서 자연발화의 특징은 열의 축적 과정에 있으며, 자연발화 현상은 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라고 할 수 있다.

우리나라의 자연발화에 의한 화재·폭발사고를 보면 1978년 1월의 경기도 S화학공업(주)에서의 발포 스폰지에 의한 자연발화 화재, 1979년 8월 인천 직할시 소재 위험물 보세창고에서의 위험물의 자연발화에 의한 화재, 1985년 7월의 부산직할시 북구소재 S화학의 발포제 D. P. T의 자연발화 화재, 1991년 4월 부산직할시 남구 화물 컨테이너에서의 활성탄의 자연발화 화재등이 발생하였다는 보고가 있다.^(3, 4, 5)

활성탄은 다공성이 풍부하고 비표면적이 크므로서 제조직후 또는 분쇄직후에 기체를 흡착하여 평형에 도달하지 않은 경우에 주위의 기체를 흡수하여 발열함과 동시에 산화 발열이 가해져서 발화하는 경우가 있다. 오늘날 산업사회에서 유기용제를 많이 사용하는 사업장에서는 작업장의 쾌적한 환경 유지와 화재·폭발을 방지할 목적으로, 작업장에서 발산되는 유기용제 증기를 제거하기 위해 흡착탑내에 입상활성탄을 많이 사용하고 있으므로 자연발화의 위험이 존재

한다고 생각된다.

다공성 고체에 관한 자연발화의 연구중 주위온도를 일정하게 유지하여 행한 연구로서는 Bowes and Thomas⁽⁶⁾의 텁밥을 사용한 산소농도 변화에 따른 자연발화에 관한 연구와 Taketa and Akita⁽⁷⁾의 분말활성탄을 사용한 자연발화시의 산소학산의 영향에 관한 연구등이 있다. 주위온도의 주기적인 변화를 고려한 경우의 이론적 연구로서는 Groothuizen 등⁽⁸⁾은 TNO에서 개발된 자연발열과정을 시뮬레이션하는 프로그램을 사용하여 냉장 창고내에 놓아둔 유기과산화물의 열폭발에 관한 연구를 행하여, 유기과산화물이 들어있는 용기의 중심온도에 대한 변화과정을 시뮬레이션했다. 또한 Adler^(9, 10) 등은 Frank-kamenetskii의 이론을 용용하여 주기적인 온도변화를 정현곡선으로 나타내고, 이의 온도변화가 발화한계온도를 저하시키는 것을 이론적으로 도입하였고, Bowes⁽¹¹⁾는 Adler 등의 연구를 바탕으로, 한계온도에 대한 근사식을 전개시켰다. 그러나 실험적연구는 Sagaguchi and Uehara⁽¹²⁾의 분위기 온도변화에 의한 분말활성탄의 자연발화연구와 Mok and Choi⁽¹³⁾의 주위온도변화에 따른 어분의 자연발화에 대한 연구등으로서 실험적연구가 거의 없는 실정이다. 실제로 자연발화 현상은 1일간의 기온변화에 의해 많은 영향을 받으므로 본 연구에서는 입상활성탄을 시료로 사용하여 주위온도를 일정하게 유지한 경우와 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때, 자연발화 현상에 미치는 영향을 비교분석하여 자연발화에 의한 화재폭발예방의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 실험장치 및 시료용기는 전보⁽¹⁴⁾와 동일하며, 시료는 전보와 동일한 것을 사용하려고 하였으나 구하지 못하고, 동일한 생산업체에서 생산로트가 다른 시료를 사용하였으며, 이 입상활성탄 (8x12mesh)은 수분이 12.0%이며, 건량기준의 성분표를 Table 1에 나타내었고, 물성치는 Table 2와 같으며 신팽화학공업(주)에서 제공한 것을 그대로 사

용하였다.

실험방법도 역시 전보⁽¹⁴⁾와 동일하나 주위온도를 정현곡선상으로 변화시키는 조건은 대용기(20cm × 20cm × 7cm)만을 사용하였으며, 진폭은 5°C, 10°C, 15°C로 하였다. 진폭을 5°C로 했을 때 주기는 0.5시간, 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시키고, 진폭을 10°C로 했을 때의 주기는 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화켰다. 또한 진폭을 15°C로 했을 때의 주기는 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시켜 실험을 행하였으며, 발화한계온도를 1주기의 평균 온도로 구하였다.

Table 1. Composition of granulated activated carbon used.⁽¹⁵⁾

Moisture	Ash	Fixed carbon	Volatile Material	I_2
12.00%	1.94%	83.43%	14.63%	216.00mg/g

Table 2. Physical properties of granulated activated carbon used.⁽¹⁵⁾

Heat conductivity K	3.9×10^{-6}	Kcal/m.s.K
Specific heat C	0.25	Kcal/kg.K
Packing density ρ	5.2×10^2	kg/m ³
Thermal diffusivity χ	3.0×10^{-9}	m ² /s

단, $\chi = K/C \cdot \rho$

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 주위온도를 일정하게 하였을 때.

3.1.1. 발화한계온도

시료내부의 온도 변화로부터 발화와 비발화로 구분하는 것과 실험결과의 경향도 전보⁽¹⁴⁾와 동일하게 나타났으며, 이를 결과로 부터 구한 발화한계온도를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Critical spontaneous ignition temperature (CSIT) of each sample vessel.

Vessel	Thickness [m]	Packed amount[kg]	CSIT [°C]
Small	3.0×10^{-2}	0.6	183.5
Intermediate	5.0×10^{-2}	1.0	171.5
Large	7.0×10^{-2}	1.4	165.5

3.1.2. 걸보기 활성화에너지

Frank-Kamenetskii의 발화한계 Parameter를 구하는 식⁽¹⁶⁾은 다음 (1)식과 같으며,

$$\delta_c = \frac{E Q a^2 A_0 \exp(-E/T_c)}{K \cdot R \cdot T_c^2} \quad (1)$$

이 (1)식을 정리하면, (2)식으로 된다.

$$\ell n \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_c} + \ell n \frac{Q A_0 E}{K R} \quad (2)$$

여기서, T_c 는 발화한계온도, a 는 시료용기 두께의 반, E 는 활성화에너지, R 는 기체상수, Q 는 반응열, A_0 는 빙도인자, K 는 열전도도이다.

(2)식에서 $\ell n \frac{Q A_0 E}{K R}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되므로, $\ell n \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시하면, Fig. 1에서

와 같이 직선이 얻어진다. 또한 Fig. 1에는 발화와 비발화를 나타내는 실험결과도 동시에 나타내었다. 이 결과들로부터 최소자승법으로 정리하면 (3)식과 같은 직선관계를 얻고, 이 때의 상관계수는 -0.9590이 되었다.

$$\ell n \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 63.3181 - 19.5363 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (3)$$

이 (3)식으로부터

$$\frac{E}{R} = 19.5363 \times 10^3 \quad (4)$$

가 얻어지므로, 걸보기 활성화에너지

$$E = 38.82 [\text{Kcal/mol}] \quad (5)$$

로 된다.

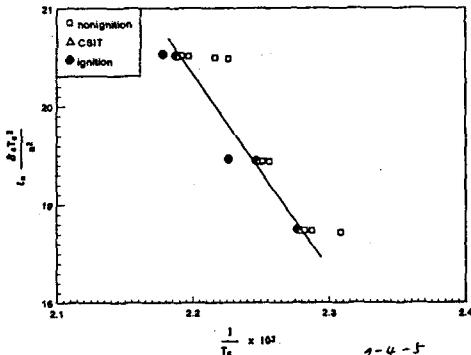


Fig. 1 Determination of activation energy.

3.2 주위온도를 정현곡선으로 변화시켰을 때

주위온도를 정현곡선상으로 변화시켜 행한 본 실험에서는 대용기($20\text{cm} \times 20\text{cm} \times 7\text{cm}$)만을 사용하여, 진폭을 5°C , 10°C , 15°C 의 3가지로 고정하고, 주기를 변화시켜 발화한계 온도를 구하였다. 주위온도를 1주기의 평균온도를 하였으므로, 발화한계온도는 주위온도를 일정하게 한 실험에서와 같이 「비발화」로 판단된 최고온도와 「발화」로 판단된 최저온도의 평균치로 구하였다.

3.2.1. 진폭을 5°C 로 했을 때

진폭을 5°C 로 하고 주기를 0.5시간, 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시켰을 때의 실험결과 및 발화한계온도를 Table 4에 나타내었으며, 이 중에서 주기 1.0시간으로 했을 때의 발화·비발화에 관한 시간·온도곡선을 Fig. 2와 3에 나타내었고, 주기와 발화·비발화 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 2는 주위온도가 실험을 개시하여 11시간 경과했을 때 시료의 발열에 의해 주위온도를 제어할 수 없게 되며, 시료의 중심온도가 200°C 를 순식간에 상회하여 급상승함으로 발화의 판단을 확실하게 하였다.

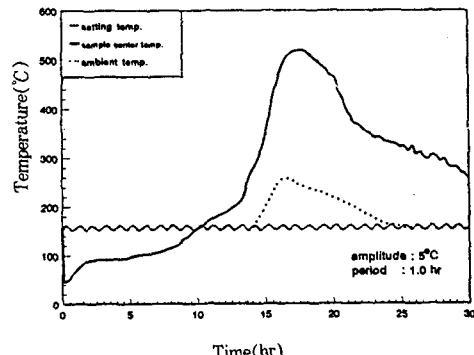
Fig. 2 Relation between time and temperature(at 157°C)

Fig. 3은 1주기의 평균온도가 156°C 인 경우의 결과로써 시료는 발화에 이르지 아니하였으며, 시료의 중심온도는 실험을 시작하여 15시간이 경과하여도 200°C 를 초과하지 아니하고 분위기 온도와 일치하고 있었다.

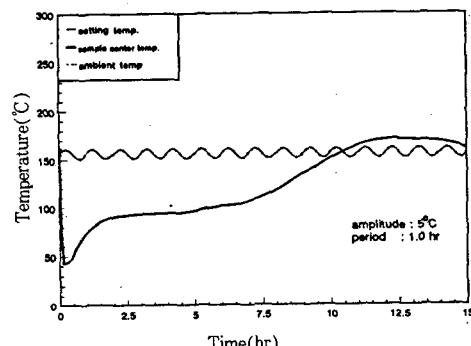
Fig. 3 Relation between time and temperature(at 156°C)

Table 4와 Fig. 4에서 발화한계온도는 주위온도를 일정하게 한 경우와 비교하여 주기가 1.0시간 때에 최저치를 나타내고(발화한계 온도차가 9°C , 다시 상승하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 진폭 5°C 의 경우는 주위온도 변화폭이 최고 162°C , 최저 152°C 이므로 1주기내에서는 주위온도 변화에 대한 열이 완

전히 방산되지 못하고 열의 축적이 보다 용이하게 되어 발화한계온도가 낮아지며, 주기가 1.5시간 이상에 서는 주위온도의 최저온도 상태에서 열이 많이 방산

되게 되고, 최고온도까지 도달하여도 발화되기까지의 열축적이 적기 때문에 발화한계온도가 높아지는 것으로 생각된다.

Table 4. Experimental results at amplitude 5°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Max. temperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT (°C)
1	0.5	150	*	156	821	—	157.5
2		154	*	165	719	—	
3		156	*	176	768	—	
4		157	*	188	805	—	
5		158	0	513	995	750	
6	1.0	156	*	171	769	—	156.5
7		157	0	534	1,020	690	
8		158	0	518	941	694	
9	1.5	156	*	172	760	—	158.5
10		157	*	176	740	—	
11		158	*	180	734	—	
12		159	0	513	903	663	
13		160	0	515	931	687	
14	2.0	158	*	171	838	—	163.5
15		160	*	177	837	—	
16		162	*	186	833	—	
17		163	*	199	917	—	
18		164	0	521	1,060	760	
19	2.5	164	*	186	748	—	164.5
20		165	0	513	970	691	
21		166	0	515	1,009	703	
22	3.0	164	*	186	708	—	165.5
23		165	*	191	780	—	
24		166	0	510	923	656	

3.2.2. 진폭을 10°C로 했을 때

진폭 10°C의 경우에 실험장치의 온도제어의 정밀도를 고려하여 주기를 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시켜 실험을 행한 결과를 Table 5에 나타내었으며, 이 중에서 주기를 2.0시간으로 했을 때의 발화·비발화에 관한 시간·온도곡선

을 Fig. 5와 6에 나타내었고, 주기와 발화·비발화의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. Table 5와 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 진폭 5°C의 경우에 비하여 발화한계온도의 저하가 적게 나타났으며, 주기 1.0시간을 최저로(발화한계온도차 5°C)되었다가 다시 상승하는데 이는 진폭 5°C의 경우와 같은 영향으로 생각된다.

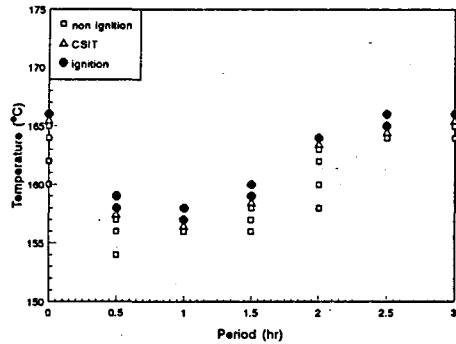


Fig. 4 Relation between period and CSIT at amplitude 5°C

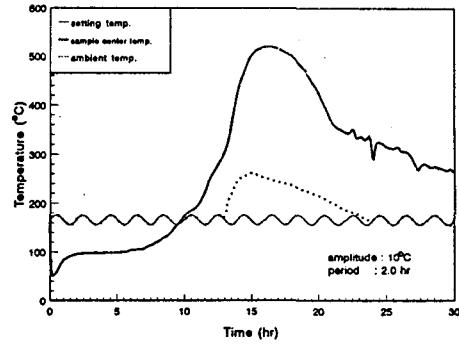


Fig. 5 Relation between time and temperature (at 166°C)

Table 5. Experimental results at amplitude 10°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average temp(°C)	Ignition distinction	Sample center temp(°C)	Max. tempeperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT (°C)
1	1.0	158	*	171	827	—	160.5
2		160	*	192	842	—	
3		161	0	516	1,053	792	
4		162	0	518	1,080	816	
5	1.5	160	*	182	801	—	161.5
6		161	*	165	777	—	
7		162	0	513	1,032	768	
8	2.0	162	*	177	743	—	165.5
9		164	*	182	738	—	
10		165	*	191	735	—	
11		166	0	521	968	674	
12		168	0	515	1,043	743	
13	2.5	164	*	177	838	—	165.5
14		165	*	182	805	—	
15		166	0	518	1,000	691	
16	3.0	162	*	178	778	—	163.5
17		163	*	188	738	—	
18		164	0	507	1,022	714	
19		166	0	515	1,133	773	

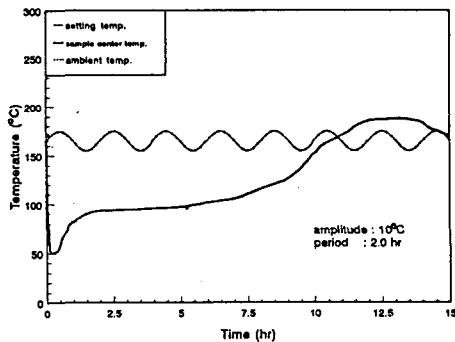


Fig. 6 Relation between period and temperature (at 165°C)

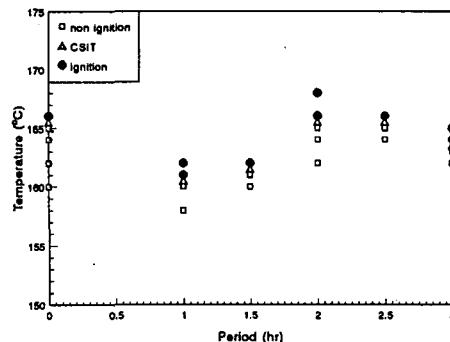


Fig. 7 Relation between period and CSIT at amplitude 10°C

Table 6. Experimental results at amplitude 15°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average. temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Max. temperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT (°C)
1		164	*	186	808	—	
2	1.5	165	*	199	829	—	165.5
3		166	0	515	1,020	706	
4		162	*	191	736	—	
5		163	0	519	926	667	
6	2.0	164	0	503	930	637	162.5
7		166	0	507	916	605	
8		162	*	183	704	—	
9	2.5	163	0	515	908	655	162.5
10		164	0	524	979	705	
11		162	*	179	847	—	
12		164	*	188	763	—	
13	3.0	165	0	521	1,016	722	164.5
14		166	0	519	987	720	
15		170	0	518	797	555	

3.2.3 진폭을 15°C로 했을 때

진폭을 15°C로 하고 주기를 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시켜 실험을 행한 결과를 Table 6에 나타내었으며, 이 중에서 주기 3.0시간의 경우에 있어서의 발화 · 비발화에 관한 시간 · 온도곡

선을 Fig. 8과 9에 나타내었고, 주기의 발화 · 비발화의 관계를 Fig. 10에 나타내었다.

Table 7과 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 발화한계온도는 주기가 2.0시간과 2.5시간을 최저치로 하여(발화한계온도의 차 3°C) 다시 상승하는 경향을 보였다.

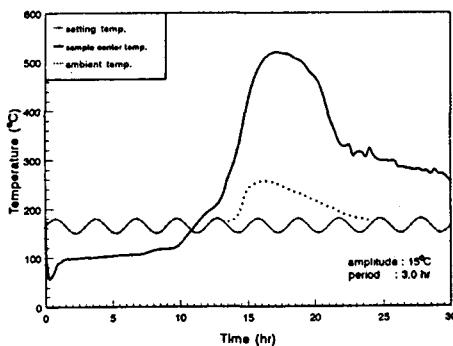


Fig. 8 Relation between time and temperature(at 165°C)

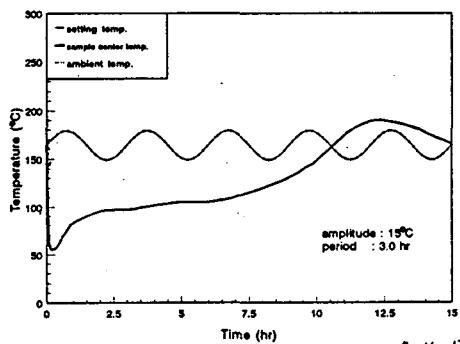


Fig. 9 Relation between time and temperature(at 164°C)

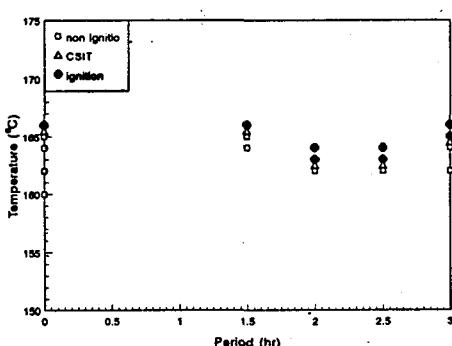


Fig. 10 Relation between period and CSIT at amplitude

15°C

Fig. 4. Fig. 7 및 Fig. 10을 상호 비교하여 볼 때, 주위온도를 정현곡선상으로 변화시킨 경우의 발화한계 온도에 미치는 영향은 본 실험에 사용한 입상활성탄에서는 진폭의 영향을 가장 많이 받으며 동일한 주기에서 진폭이 낮을수록 발화한계온도의 감소가 더 크게 나타났다.

4. 결론

입상활성탄을 시료로 주위온도를 일정하게 유지했을 때와 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 자연발화에 관한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 시료 용기의 크기가 클수록 발화한계 온도가 낮아졌으며, 이는 시료 중심에서의 열축적이 용이하기 때문이다.
- ② Frank-Kamenetskii의 열발화 방정식으로부터 곁보기 활성화 에너지를 구한 결과, 38.82 [kcal/mol]을 얻었다.
- ③ 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 발화한계 온도는 주위온도를 일정하게 한 경우에 비하여 낮게 나타났다.
- ④ 가열 정현곡선의 진폭이 작을수록 최저발화한계온도가 저하하였다.
- ⑤ 동일 진폭에서 주기가 길어짐에 따라 발화한계 온도가 저하하다가 최저점을 나타낸 후 다시 상승하는 경향을 나타내었다.

후 기

이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구 되었음.

참고문헌

- 1) 北川徹三：化學安全工學, 日刊工業新聞社(1971)
- 2) 梅田聰：横 國立大學校 修士論文(1989)

- 3) 한국화재보험협회 : 화재사례(제2집) (1983)
- 4) 한국화재보험협회 : 화재사례(제4집) (1988)
- 5) 한국화재보험협회 : 화재사례(제5집) (1989)
- 6) P. C. Bowers and P. H. Thomas : Combust . Flame, pp. 10, 221(1966)
- 7) 武田久弘, 秋田一雄 : 安全工學, pp. 14, 3, 131 (1975)
- 8) Th. M. Groothuizen, J. W. Hartgerink and H. J. Pasman : Proceeding of First International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion, The Hague/Delft. The Netherlands, pp. 239, Elsevier (1974)
- 9) J. Adler, P.A.Barry and M.J.M. Bernal : Proc.Roy.Soc, A370, pp. 73(1980)
- 10) J.Adler and D.M.Herbert : ibid., A384, 455 (1982)
- 11) P.C.Bowes : Self-Heating : Chapter 10, El- sevier(1984)
- 12) 坂口義孝, 上原陽一 : 安全工學, 27, 2, 70 (1988)
- 13) 목연수, 최재욱 : 한국산업안전학회지, 7, 1, pp. 48(1992)
- 14) 목연수, 최재욱, 김상렬, 최광재 : 한국산업안전 학회지, 6, 4, pp. 66(1991)
- 15) 信光化學工業(株) 資料
- 16) 安全工學協會編 : 火災, 海文堂(1982)